

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-152569

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月10日

C 09 C 1/48

C 01 B 31/02

C 08 K 31/04

CAH

7102-4J

7344-4G

7344-4G

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 新規なカーボンブラック

⑮ 特 願 昭59-6928

⑯ 出 願 昭59(1984)1月18日

| | | | | |
|---------|-----------|-----|------------|-------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 西 井 | 俊 文 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社樹脂研究所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 伊 坪 | 明 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社樹脂研究所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 由 井 | 浩 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社樹脂研究所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 山 下 | 俊 彦 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社四日市事業所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 菊 地 | 一 男 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社四日市事業所内 |
| ⑰ 発 明 者 | 神 道 | 克 生 | 四日市市東邦町1番地 | 三菱油化株式会社四日市事業所内 |
| ⑰ 出 願 人 | 三菱油化株式会社 | | | 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 古川 秀利 | | | 外1名 |

明 細 書

1. 発明の名称

新規なカーボンブラック

2. 特許請求の範囲

(1). X線回折法により求めた結晶構造が、Laが20～250 Å、Lcが20～250 Åおよびd(002)が3.55～3.35 ÅでありかつBET法により求めた比表面積が100 m²/g以上である新規なカーボンブラック。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なカーボンブラックに関するものである。

本発明の新規なカーボンブラックは、黒鉛化度が高くしかも多孔性に富んだものである。

カーボンブラックは、炭化水素や炭素を含む化合物を不完全燃焼または、熱分解させることによりできるコロイド領域の粒子径を有する黒色微粉体であり、通常その形状は球体に近いものである。また、カーボンブラックは、タイヤをはじめとする種々ゴム製品の補強剤並びに印刷インキ、塗料

などのカラー用着色剤等として広く用いられている。

従来、カーボンブラックの構造については、X線回折あるいは電子顕微鏡等により明らかにされており、炭素原子からなる六員環網状平面が粒子の中心に対して同心円状に比較的ルーズに積層しているものであるとされている。そして、このようなカーボンブラックは、比表面積が大きく、多孔性粉体として高度の機能を発揮するが、La、Lcは余り大きくなく、一方d(002)はかなり大きく、黒鉛的な性質は高度には発揮できない。

また、カーボンブラックの結晶構造の一つの極限である黒鉛は、カーボンブラックに比べてLa、Lcは極めて大きい、d(002)が小さく、導電性、潤滑性、物理的・化学的安定性などの性質が極めて優れているが、比表面積が極めて小さく多孔性がほとんどないために液体を保持する吸液力はほとんどない。

カーボンブラックの多孔性を有し、黒鉛に近い高結晶性を持った炭素材料が得られれば実用的価値

値が極めて大きい。

そこで従来各種手法でこのような炭素材料を得るための試みが行なわれてきた。例えば、フアーネスブラック、チャンネルブラックなどを1000～3000℃のような高温で加熱処理して黒鉛化度を高めることが行なわれている。このような高温処理カーボンブラックは黒鉛化度は高まっているが、カーボンブラック本来の多孔性が損われ比表面積が小さくなるのが通例である。例えば、2300℃処理フアーネスブラックでは、 $L_a=39 \text{ \AA}$ 、 $L_c=58 \text{ \AA}$ 、 $d(002)=3.47 \text{ \AA}$ と結晶性はかなり高いが比表面積が85 m^2/g 程度である。

本発明者らは、従来の高温処理カーボンブラックと異なり高い黒鉛化度を有し、しかも多孔性を保持したカーボンブラックを得るべく各種の実験を繰り返した結果、このような新規なカーボンブラックを得ることに成功した。

即ち、本発明は、X線回折法により求めた結晶構造が、 L_a が20～250 \AA 、 L_c が20～250 \AA および $d(002)$ が3.55～3.35 \AA でありかつB

ET法により求めた比表面積が100 m^2/g 以上である新規なカーボンブラックを提供するものである。

本発明のカーボンブラックは、黒鉛化度が高いため物理的・化学的に極めて安定で、なおかつ多孔性に富んでいる為比表面積が大きいという特徴を有し、実用的価値が極めて大である。

本発明の新規なカーボンブラックは、X線回折によつて求めた結晶構造が、

a軸方向の広がり L_a が20～250 \AA 、

c軸方向の厚み L_c が20～250 \AA 、

炭素網平面間隔 $d(002)$ が3.55～3.35 \AA 、

であり、窒素ガス吸着からBET法によつて求めた比表面積が100 m^2/g 以上であるカーボンブラックであり、殊に、

L_a が40～250 \AA 、

L_c が50～250 \AA 、

$d(002)$ が3.50～3.35 \AA 、

BET比表面積が100～300 m^2/g 、

であるカーボンブラックが黒鉛類似の性質が優れ

ており好ましいものである。

ここでX線回折は、炭素材料学会編炭素材料入門、184～192頁(炭素材料学会、1979年刊)に記載の学術振興会第117委員会によつて確立された手法により、シリコンを標準物質として測定を行なう。

比表面積の測定は、Brunauer、Emmett and Teller、J. Am. Chem. Soc.、59、1553(1938)に記載の方法によつて行なう。

このような新規なカーボンブラックは例えば次のような方法によつて製造することができる。即ち、液状炭化水素を炉内で分子状炭素及び水蒸気の存在下部分酸化反応せしめて合成ガス化と同時に得られる副生高導電性カーボンを窒素雰囲気下300～900℃で乾燥し、次いで不活性ガス雰囲気下1000～3000℃で加熱処理して本発明の新規カーボンブラックを製造することができる。

上記本発明の新規カーボンブラックの製造方法及び得られるカーボンブラックの特徴を更に詳しく

説明する。

本発明のカーボンブラックを製造するのに適用される液状炭化水素を原料とする部分酸化法は、該炭化水素を炉内で分子状炭素及び水蒸気と反応せしめて合成ガスを製造すると同時にカーボンを副生するシエルガス化プロセス、テキサコガス化プロセス等がある。上記プロセスは、例えばシエルガス化プロセスは、若林幹雄、「重質油のガス化」(燃料協会編、1972年丸善発行)などにテキサコガス化プロセスは、真田宏、石油化学誌、15、42～46(1972)などに記載されているものである。

上記部分酸化法により製造される副生高導電性カーボンとは、DBP吸油量が220 $\text{ml}/100 \text{ g}$ 以上、好ましくは300～500 $\text{ml}/100 \text{ g}$ 殊に好ましくは350～500 $\text{ml}/100 \text{ g}$ であり、灰分が0.3 wt%以下と低いものを言い、このカーボンはそれ自身でも良好な導電性を示すが例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンとの共重合体等の

ポリオレフィン樹脂、ナイロン、ポリスチレン、ゴム等に混練・混合して使用する場合は、その用いた樹脂等の表面抵抗率、体積抵抗率を著しく低下させ、灰分が少ない為得られる導電性材料の品質ムラの少ない優れた導電性材料を提供できるものと言う。

上記方法に用いられる液状炭化水素には、例えばC重油、A重油、ナフサの熱分解油（エチレンヘビーエンド）、芳香族系液状炭化水素にカーボンを混合した液状炭化水素（カーボンオイル）、芳香族系液状炭化水素にC重油などを混合した混合オイルなどがある。これらの中でも元素分析により求めた炭素原子及び水素原子の重量組成の比（炭素原子/水素原子）が9以上のエチレンヘビーエンド、カーボンオイル、芳香族系液状炭化水素にC重油などを混合した混合オイルが好ましく、これらの中でも特に炭素原子/水素原子の重量組成の比が12以上の例えばエチレンヘビーエンド、カーボンオイル等が、得られるカーボン中の灰分を低くできるので好ましい。炭素原子/水素原

子の重量比が9未満では、該炉内の処理条件を変更してもカーボンのDBP吸油量が低下したり、又収量が小さくなるなど好ましいカーボンの製造を維持することが難しい。上記原料の炭素原子/水素原子の重量比が9以上であつても、固体状となつたり、高粘度の液状炭化水素又はカーボンオイル等となつて該炉への供給が困難となるものなどは好ましくない。即ち、該炉内に供給する原料炭化水素は液状であつて供給時に、粘度30 cst以下であることが好ましい。

上記部分酸化反応は、部分酸化反応を行う炉が炉内温度範囲が1200～1450℃、好ましくは1300～1450℃、特に好ましくは1360～1420℃である。炉内圧力は、10～80 K_g/cm²、好ましくは25～80 K_g/cm²、特に好ましくは25～35 K_g/cm²、炉内へ供給される水蒸気の量が原料炭化水素1トン当り200～800 K_g、好ましくは400～800 K_g、特に好ましくは450～800 K_gの条件で運転される。これらの運転条件と前記原料炭化水素の特徴とを同時に満

たすことによつて、従来公知の条件では達成し得なかつた優れた高導電性でしかも灰分の少ないカーボンを収量良く製造し、しかも合成ガス製造には何ら悪影響を与えないで製造工程の熱収支上も好ましく経済的に行うことができる。

ここでDBP吸油量はJIS-K6221に準拠して測定され、試料9gのカーボンにジブチルフタレート（DBP）が吸収される量<ml>を100gのカーボン量に換算した値であり、この値が大きい程導電性に優れる。

上記の様に得られた副生高導電性カーボンブラックは、このままでは電池用として適さないが、これを乾燥し、次いで加熱処理することにより初めて本発明の新規カーボンブラックを得ることができる。

上記乾燥は、窒素ガス雰囲気下300～900℃の温度範囲で0.5～3時間行われる。この乾燥によつて上記高導電性カーボンブラックは1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下の水分を含有するものとなる。

次いでこの乾燥カーボンブラックを窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、1000～3000℃、好ましくは1500～2500℃の温度範囲で1分以上、好ましくは0.5～5時間加熱処理する。

上記の通り詳述した方法により製造された本発明の新規なカーボンブラックは、黒鉛化度を示す炭素網平面間隔d(002)が3.55～3.35 Åと黒鉛化度が高く、DBP吸油量が220 ml/100g以上と優れた吸油性を示し、かつ灰分（JIS-K6221に準じて測定される）が0.3重量%以下及び揮発分（JIS-K6221に準じて測定される）が0.5重量%以下の特徴を有するものである。

本発明の新規なカーボンブラックは、高い黒鉛化度及び多孔性に富み大きな比表面積を有するもので黒鉛に類似した物理的・化学的安定性を有し、黒鉛よりもはるかに優れた高い吸液性を有する。この様な特徴を有する本発明の新規なカーボンブラックは、ルクレンシエ電池、アルカリマンガン

電池、リチウム電池などの電池の正極合剤、触媒担体等の用途に使用できる他、通常のカーボンブラック、黒鉛の用途に使用することもできる。

実施例1

(部分酸化反応による副生カーボンブラックの製造)

原料炭化水素の性状が

| | |
|---------|----------|
| 初留温度 | 180~190℃ |
| 10%留出温度 | 205~215℃ |
| 50%留出温度 | 250~260℃ |
| 97%留出温度 | 320~340℃ |
| 粘度(80℃) | 約10 cst |

炭素原子/水素原子(重量比) 12.5

なるエチレンヘビーエンドをシエルガス化プロセスの炉に使用した。該炉の炉内温度1400℃、炉内圧力30Kg/cm²で炉内へ供給する水蒸気の量を原料炭化水素1トン当り390Kg、メタン濃度0.8容量%で運転した。

この時得られた合成ガスの組成は、一酸化炭素51.7容量%、水素43.6容量%、炭酸ガス3.8

容量%、その他0.9容量%であり、合成ガスと同時にDBP吸油量290ml/gの副生したカーボンブラックを得た。

(副生カーボンブラックの乾燥及び加熱処理)

上記の様にして得た副生カーボンブラックを500℃、1時間、窒素ガス雰囲気中で乾燥した。この乾燥カーボンブラックは、水分含有率1重量%以下であつた。

この乾燥カーボンブラックをアルゴンガス雰囲気下2300℃の温度で2時間で加熱処理した。得られた本発明の新規なカーボンブラックは、Laが47Å、Lcが55.5Å、d(002)が3.47Å、比表面積が107m²/gと黒鉛化度が高く、多孔性を有するものであつた。

実施例2

実施例1の部分酸化反応による副生カーボンブラックの製造条件の、炉の運転条件を変えて該炉の炉内温度1380℃、炉内圧力30Kg/cm²で炉内へ供給する水蒸気の量を原料炭化水素1トン当り730Kg、メタン濃度0.28容量%で運転し、

DBP吸油量が490ml/100gの副生カーボンブラックを得た。

この副生カーボンブラックを実施例1と同様に加熱処理して本発明の新規なカーボンブラックを得た。このカーボンブラックは、Laが50Å、Lcが58Å、d(002)が3.47Å、比表面積は260m²/gであつた。

参考例1

実施例2で得られた本発明の新規なカーボンブラックの物理的・化学的安定性及び吸液性を評価すべくル克蘭シエ電池の正極合剤としての性能評価試験を行つた。

正極合剤として電解二酸化マンガン50重量部、30重量%塩化亜鉛水溶液50重量部、本発明のカーボンブラック6重量部からなり、電解液として30重量%塩化亜鉛水溶液を正極合剤に対し重量比で2:3の割合で加え、正極に白金、負極に亜鉛を使用したル克蘭シエ電池を形成し、開回路を組み初期起電力及び、45℃30日間保持した後後の起電力を測定した。

比較のために、本発明のカーボンブラックの代りに、ケッチエンブラックEC(オランダアクゾ社製特殊ファーンエスブラック)、アセチレンブラック、アルゴン雰囲気下2300℃で加熱処理したファーンエスブラック及び黒鉛を用いたものについても同様の測定を行なつた(本発明のカーボンブラック及びケッチエンブラックEC以外のものは6重量部配合での吸液力が著しく不足していたので、10重量部配合についても実験を行なつた。)各種炭素材料の物性を第1表に、電池性能を第2表に示す。

(以下余白)

第1表

| 項 目 カーボンブラック | 結 晶 構 造 | | | 比表面積 (m^2/g) |
|-------------------------------------|---------|--------|------------|---------------------|
| | La (Å) | Lc (Å) | d(002) (Å) | |
| 本発明の高黒鉛化 多孔性 カーボンブラック | 60 | 58 | 3.47 | 260 |
| ケツチエン ブラックEC | 19 | 16 | 3.58 | 920 |
| アルゴン雰囲気中 2300℃で処理した フアーネスブラック | 39 | 58 | 3.47 | 85 |
| アセチレン ブラック | 28 | 369 | 3.52 | 59 |
| 黒 鉛 | 400 | 300 | 3.35 | 10 |

第2表

| 項 目 カーボン ブラック | 炭素材料 の 添 加 量 (重量部) | 電 池 性 能 | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|---------|------------------|--------------------------------|
| | | 吸液力 | 初期 起電力 (V) | 45℃, 30日 保持後の 起電力 (V) |
| 本発明の高黒鉛化 多孔性 カーボンブラック | 6 | 適正 | 1.76 | 1.75 |
| ケツチエン ブラックEC | 6 | 適正 | 1.62 | 1.56 |
| アルゴン雰囲気中 2300℃で処理した フアーネス ブラック | 6 | 不足 | — | — |
| | 10 | 不足 | — | — |
| アセチレン ブラック | 6 | 不足 | — | — |
| | 10 | 適正 | 1.72 | 1.69 |
| 黒 鉛 | 6 | 不足 | — | — |
| | 10 | 不足 | — | — |

* 吸液力不足：正極合剤として使用不可であり、
起電力測定も不可であつた。

第2表から明らかな通り、本発明の新規なカー
ボンブラックは吸液力、起電力が他の炭素材料と
比べて極めて優れていることが明らかである。

特許出願人 三菱油化株式会社
代理人 弁理士 古 川 秀 利
代理人 弁理士 長 谷 正 久